

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-358951

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-162982

(71)Applicant : GS-MELCOTEC CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.2001

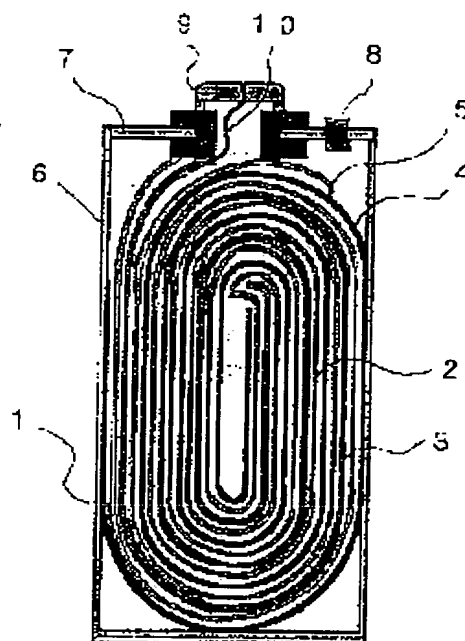
(72)Inventor : ITO YUICHI

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery of a high energy density by suppressing degradation of the high rate discharge performance of the battery and by improving filling density of the positive electrode plate without lowering the work performance at pressing process of the positive electrode plate.

SOLUTION: In the non-aqueous electrolyte secondary battery having a positive electrode mixture containing a lithium complex oxide, a conductive assistant, and a binder, the average diameter of the primary particles of the lithium complex oxide is 3-15  $\mu\text{m}$  and the filling density of the positive electrode mixture is 3.0-4.0 g/cm<sup>3</sup>.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-358951  
(P2002-358951A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	C 5 H 0 2 9
	4/58		5 H 0 5 0
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-162982 (P2001-162982)

(22) 出願日 平成13年 5 月30日 (2001. 5. 30)

(71) 出願人 597176832

ジーエス・メルコテック株式会社

京都市南区吉祥院新田町ノ段町 5 番地

(72) 発明者 伊藤 裕一

京都市南区吉祥院新田町ノ段町 5 番地 ジ

ーエス・メルコテック株式会社内

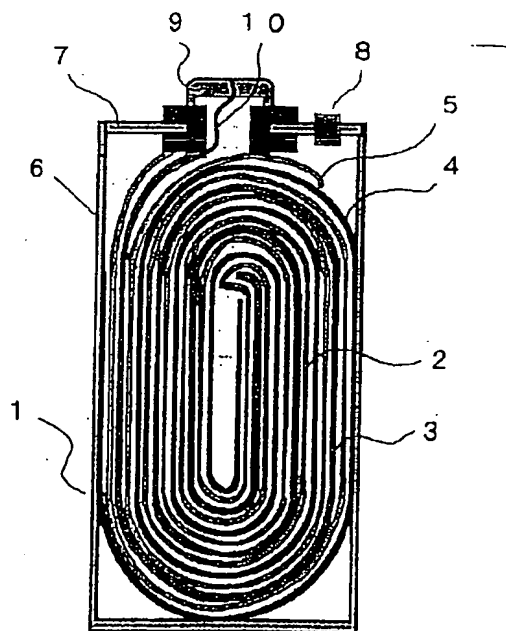
F ターム (参考) 5H029 AJ03 AK03 AL01 AL03 AL06  
AL07 AL12 AM03 AM05 AM07  
DJ16 HJ05 HJ09  
5H050 AA08 BA16 BA17 CA07 CA08  
CA09 CB03 CB08 CB11 CB12  
DA02 DA10 DA11 EA10 EA24  
FA17 HA05 HA09

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池の高率放電性能の低下を抑えつつ、また、正極板のプレス時の作業性を低下させることなく正極板の充填密度を向上させて、高エネルギー密度の電池を提供する。

【解決手段】リチウム複合酸化物と導電助剤と結着剤とを含む正極合材を備えた非水電解質二次電池において、前記リチウム複合酸化物の一次粒子の平均直径が3～15  $\mu\text{m}$  であり、前記正極合材の充填密度が3.0～4.0  $\text{g}/\text{cm}^3$  であることを特徴とする。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合酸化物と導電助剤と結着剤とを含む正極合材を備えた非水電解質二次電池において、前記リチウム複合酸化物の一次粒子の平均直径が3～15 $\mu\text{m}$ であり、前記正極合材の充填密度が3.0～4.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極板を改良した非水電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の電子機器が開発され、各種電子機器が携帯可能な程度に小型化されている。それに伴って、内蔵される電池としても、高エネルギー密度を有し、且つ軽量なものが採用されている。

【0003】そのような要求を満たす典型的な電池は、特にリチウム金属やリチウム合金等の活物質、又はリチウムイオンをホスト物質である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を負極材料とし、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池である。なお、ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。

【0004】非水電解質二次電池の一種であるリチウムイオン二次電池（以下、電池という）は、正極板と負極板との間に非水電解質を含んだセパレータが介在して構成されている。正極板は、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム複合酸化物などからなる正極板活物質に、カーボンブラックなどからなる導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどからなる結着剤などを所定の割合で混合した正極合材ペーストを集電体に塗布したのちに、この正極合材をプレスして構成されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】電池のエネルギー密度を向上させるには、電池内の正極活物質の含有量を多くすることが重要であるため、正極合材の充填密度を大きくする必要がある。ここで、正極合材の充填密度を大きくすると、正極板のプレス時の作業性が低下するため、正極活物質には、充填されやすい一次粒子径が大きいものを用いる必要がある。しかしながら、一次粒子径の大きな正極活物質を用いると、正極活物質の比表面積が小さくなるために、電池の高率放電性能が低下するという問題があった。

【0006】本発明は、正極活物質の一次粒子径と正極合材の充填密度を最適範囲とすることにより、電池の高率放電性能の低下を抑えつつ、プレス時の作業性を低下させることなく正極合材の充填密度を向上させて、高エネルギー密度の電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、リチウム複合酸化物と導電助剤と結着剤とを含む正極合材を備えた非水電解質二次電池において、前記リチウム複合酸化物の一次粒子の平均直径が3～15 $\mu\text{m}$ であり、前記正極合材の充填密度が3.0～4.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする。

【0008】請求項1の発明によれば、電池の高率放電性能の低下を抑えつつ、また、プレス時の作業性を低下させることなく、正極合材の充填密度を向上させて、高エネルギー密度の電池を得ることができる。

【0009】正極活物質の一次粒子の平均直径が大きくなるほど正極合材の柔軟性が低下しにくくなり、プレス時の作業性が向上する。その理由としては、以下のように説明される。

【0010】正極活物質粒子のような粉体粒子を考えると、その粒子間には、液が介在した場合の液架橋力、変形が生じる場合のvan der Waals力、接触帯電による付着力、静電気力などの力が働く。これらは、粒子同士の付着力として作用し、粒子の最密充填を妨げる。この付着力の大きさは、粒子径の一乗または二乗に比例して大きくなる。一方、粒子に働く重力は、重力方向への充填力として作用する。この粒子ひとつあたりに働く重力の大きさは、粒径の三乗に比例（体積に比例）して大きくなる。そのため、粒径が大きくなるほど、粒子間の付着力以上に粒子にかかる重力が増加するために、粉体は充填しやすくなると考えられる。このような作用により、一次粒子径の大きな正極活物質は、粒子自身が、そもそも充填密度を大きくしやすいという性質を持っている。

【0011】このような正極活物質自身の充填のしやすさに加えて、正極板をプレスする場合においては、一次粒子径が大きくなると、正極合材中の粒子の数が少なくなり、粒子と粒子の接触面の数が減少するために、極板の柔軟性が増して、プレスしやすくなると考えられる。

【0012】一方、正極活物質の一次粒子の平均直径を大きくすると、電池の高率放電性能が大きく低下する。その理由としては、正極活物質と電解液との接触面積が小さくなるために、放電時の電流密度が大きくなり、分極が大きくなるためであると考えられる。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0014】本発明の非水電解質二次電池は、正極板と負極板との間に非水電解質を含んだセパレータが介在して構成されており、リチウム複合酸化物などからなる正極活物質に導電剤と結着剤などを所定の割合で混合した正極合材ペーストを集電体に塗布して構成される正極板において、リチウム複合酸化物の一次粒子の平均直径を3～15 $\mu\text{m}$ の範囲とし、正極合材の充填密度を3.0

～4.0 g/cm<sup>3</sup> の範囲とするものである。ここでいう正極活物質の一次粒子の平均直径は、SEM写真の観察により目視で測定される一次粒子径の平均である。

【0015】本発明の非水電解質二次電池において、正極活物質としては、リチウムを吸蔵放出可能な化合物として、組成式 $Li_xMO_2$ 、または $Li_yM_2O_4$ （ただしMは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表されるリチウム複合酸化物などを用いることができる。その具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 等が挙げられる。上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0016】負極活物質としては、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 $LiFe_2O_3$ 、 $WO_2$ 、 $MoO_2$ 等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 $Li_5(Li_2N)$ 等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0017】正極板および負極板に用いる集電体としては、金属箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、これらの複合物等を用いることができるが、特にこれらの集電体に限定されるものではない。

【0018】電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0019】有機溶媒に溶解するリチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiCF_2SO_2$ 、 $LiN(SO_2CF_2)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_2CF_2)_2$ 、 $LiN(COCF_2)_2$  および  $LiN(COCF_2CF_2)_2$  などの塩もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0020】セパレータとしては、絶縁性のポリエチレン微多孔膜に電解液を含浸したものや、高分子固体電解質、高分子固体電解質に電解液を含有させたゲル状電解質等も使用できる。また、絶縁性の微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。さらに、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を使用する場合、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なってもよい。

【0021】また、電池の形状は特に限定されるものではなく、本発明は、角形、楕円形、コイン形、ボタン形、ペーパー形電池等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について説明するが、本発明は本実施例により何ら限定されるものではなく、その主旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。この実施例では、非水電解質二次電池である角型のリチウムイオン二次電池（以下、電池と称する。）について示す。

【0023】図1は本実施例に用いた角形非水電解質二次電池の構造を示す概略断面図である。図1において、1は非水電解質二次電池、2は電極群、3は正極、4は負極、5はセパレータ、6は電池ケース、7は蓋、8は安全弁、9は正極端子、10は正極リードを示す。この角形非水電解質二次電池1は、アルミ集電体に正極合剤を塗布してなる正極3と、銅集電体に負極合剤を塗布してなる負極4とがセパレータ5を介して巻回されてなる扁平状電極群2と、非水電解液とが電池ケース6に収納されてなるものであり、電池ケース6には、安全弁8を設けた電池の蓋7がレーザー溶接によって取り付けられ、負極4は電池ケース6の内壁と接触により電氣的に接続され、正極端子9は正極リード10を介して正極3と接続されている。外形寸法は、高さ4.8 mm、幅2.2 mm、厚み8 mmである。

【0024】正極板には、 $Li_xCoO_2$ （ただし $0.90 \leq x \leq 1.10$ ）で表される正極活物質を用い、この正極活物質に対して結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を、導電剤としてアセチレンブラック（AB）を重量比92：4：4の割合で混合してペースト状に調整した後、この混合物を厚さ20 μmのアルミニウム箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後プレスすることで作製した。

【0025】なお、本発明の非水電解質二次電池の正極合材は、電池組立後に電解液を注液することで膨張したり、電池を充電することでさらに膨張するものであるため、本発明による「正極合材の充填密度」は、電池を注液後、1サイクル以上充放電をした後の、開路電圧が3.8 V以下である放電状態の電池における正極合材の充填密度を意味するものである。

【0026】正極合材の充填密度の測定は、つぎのようにして行なう。正極合材の充填密度は、正極合材の重量を正極合材の体積により除算したものである。これらの正極合材の体積および重量を実測により求め、計算により正極合材の充填密度を算出する。測定の際には、正極活物質の充電状態の違いによる体積変化の影響を受けないように、電池の開路電圧が3.8 V以下になるように放電した電池から取り出した正極板を用いる。この正極板を一定面積に切りだして、その重量 $W1$  (g)、体積 $V1$  (cm<sup>3</sup>)を測定する。その後、正極板から正極合材を除去して得られる正極集電体などの重量 $W2$  (g)および体積 $V2$  (cm<sup>3</sup>)を得る。ここで、正極合材の重量は $W1 - W2$  (g)で表され、正極合材の体積は $V1 - V2$  (cm<sup>3</sup>)で表されるため、正極合材の充填密

度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) は  $(W1-W2)/(V1-V2)$  により得ることができる。

【0027】正極合材は、電池を充放電した場合に膨張するため、正極板作製時には、正極合材の膨張分を考慮して、まず充填密度の範囲を目的の充填密度よりも高くプレスして、電池を注液後、1サイクル以上充放電をした後の放電状態の電池の正極合材の充填密度が  $3.0 \sim 4.0 \text{ g}/\text{cm}^3$  の範囲になるように調整する必要がある。

【0028】負極板は、グラファイトを負極活物質として用い、このグラファイトに対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比86:14の割合で混合し、ペースト状に調整したものを厚さ  $10 \mu\text{m}$  の銅箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後プレスすることで作製されている。

- 【0029】電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比率が40:60になるよ\*

\*うに混合し、ここにリチウム塩として、濃度が  $1.0 \text{ mol/l}$  とされた六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を加えたものを使用した。セパレータは、ポリエチレン製微多孔膜を使用した。

【0030】上記のような構成をなす電池のうち、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  で表される正極活物質を用いて、その一次粒子の平均直径および正極合材の充填密度を様々に変えた、実施例1~4および比較例1~12からなる正極板と、これを用いた電池を作製した。

- 10 【0031】まず、実施例1~4および比較例1~12の電池に用いる正極板のプレス試験を行った。正極板のプレスにはロールプレス機を用い、1サイクル以上充放電をした後の放電状態の正極合材が所定の充填密度となるように、ロール間のギャップを調節して、複数回のプレスを行った。これらの電池の詳細を表1に示した。

【0032】

【表1】

電池	正極活物質の一次粒子の平均直径、 $\mu\text{m}$	正極合材の充填密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	正極板のプレス回数
比較例1	1.5	4.3	3回以上
比較例2	3.0	4.3	3回以上
比較例3	15	4.3	3回以上
比較例4	20	4.3	3回以上
比較例5	1.5	4.0	3回以上
実施例1	3.0	4.0	2回
実施例2	15	4.0	1回
比較例6	20	4.0	1回
比較例7	1.5	3.0	3回以上
実施例3	3.0	3.0	1回
実施例4	15	3.0	1回
比較例8	20	3.0	1回
比較例9	1.5	2.5	1回
比較例10	3.0	2.5	1回
比較例11	15	2.5	1回
比較例12	20	2.5	1回

【0033】正極合材の充填密度が  $4.3 \text{ g}/\text{cm}^3$  と大きい比較例1~4の正極板、および正極活物質の一次粒子の平均直径が  $1.5 \mu\text{m}$  と小さく、かつ、正極合材の充填密度が  $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$  以上である比較例5および7の正極板では、3回以上のプレスが必要であり、作業性が非常に悪いという結果となった。そのため、これらの比較例1~5および比較例7については、以後の電池の試作および評価を中止した。

- 40 【0034】つぎに、実施例1~4、比較例6および比較例8~12の電池の高率放電試験を行った。各電池の設計容量を1時間で放電する電流を1C電流として、各電池を  $1\text{CA}/4.1\text{V}$  にて3時間の定電流定電圧充電を行い、これを  $1\text{CA}$  および  $2\text{CA}$  にて、3Vまで定電流放電した。その結果を表2に示した。

【0035】

【表2】

電池	正極活物質の一次 粒子の平均直径、 $\mu\text{m}$	正極合材の 充填密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	電池の 設計容量 $\text{mAh}$	放電容量 $\text{mAh}$	
				1CA	2CA
実施例1	3.0	4.0	790	788	624
実施例2	15	4.0	790	791	600
比較例6	20	4.0	790	788	510
実施例3	3.0	3.0	700	702	574
実施例4	15	3.0	700	703	553
比較例8	20	3.0	700	704	483
比較例9	1.5	2.5	590	591	507
比較例10	3.0	2.5	590	587	496
比較例11	15	2.5	590	586	478
比較例12	20	2.5	590	589	419

【0036】また、各電池の、1CAでの放電容量に対する2CAでの放電容量の比(%)を求め、正極活物質の一次粒子の平均直径および正極合材の充填密度とこの比との関係を表3にまとめた。表3の数値は、例えば比較例9の場合、正極活物質の一次粒子の平均直径が1.5  $\mu\text{m}$ 、正極合材の充填密度が2.5  $\text{g}/\text{cm}^2$  であ

り、その時の1CAでの放電容量が591mAh、2CAでの放電容量が507mAhであるので、1CAでの放電容量に対する2CAでの放電容量の比は(507/591)×100=85.8%となる。

【0037】

【表3】

		正極合材の充填密度、 $\text{g}/\text{cm}^3$		
		2.5	3.0	4.0
正極活物質の 一次粒子の平均 直径 $\mu\text{m}$	1.5	85.8%	試験せず*	試験せず*
	3.0	84.5%	81.8%	79.2%
	15	81.6%	78.7%	75.9%
	20	71.1%	68.6%	64.7%

【0038】表2および表3から、以下のようなことが明らかとなった。正極合材の充填密度が大きくなるにしたがって、1CA放電時の放電容量は大きくなった。これは、電池内により多くの正極活物質が充填されているためである。

【0039】また、実施例1と実施例3と比較例10との比較、実施例2と実施例4と比較例11との比較、比較例6と比較例8と比較例12との比較から、正極活物質の一次粒子の平均直径が同じ場合には、正極合材の充填密度が大きくなるにしたがって、1CAでの放電容量に対する2CAでの放電容量の比は減少した。この理由としては、正極合材の充填密度が大きい正極板は、正極板内の空間が少ないために、電解液と正極活物質の個々の粒子との接触面積が減少し、放電時の電流密度が大きくなるために、放電時の分極が大きくなったためであると考えられる。

【0040】また、実施例1と実施例2と比較例6との比較、実施例3と実施例4と比較例8との比較、比較例10と比較例11と比較例12との比較から、正極合材の充填密度が同じ場合には、正極活物質の一次粒子の平

均直径が大きくなるにしたがって、1CAでの放電容量に対する2CAでの放電容量の比は減少した。この理由としては、正極活物質の一次粒子径が大きい電池は、正極板内の正極活物質の表面積が小さいために、電解液と正極活物質の個々の粒子との接触面積が減少し、放電時の電流密度が大きくなるために、放電時の分極が大きくなったためであると考えられる。

【0041】

【発明の効果】以上の結果から、リチウム複合酸化物と導電助剤と結着剤とを含む正極合材を備えた、リチウム複合酸化物の一次粒子の平均直径を3~15  $\mu\text{m}$ の範囲とし、正極合材の充填密度を3.0~4.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲とした本発明の非水電解質二次電池においては、電池の高率放電性能の低下を抑えつつ、また、プレス時の作業性を低下させることなく、正極板の充填密度を向上させて、高エネルギー密度の電池を提供することができると示された。

【0042】なお、当然のことながら、使用するロールプレス径や圧力によって、所定の充填密度までプレスするための回数などは変わるが、本発明の範囲の正極合材

(6)

特開 2002-358951

10

9

のプレス性が良好であるということは本質的なものであり、プレス装置の違いによりプレス回数などが変わっても、本発明の効果を失うものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の角型非水電解液二次電池の縦断面図。

【符号の説明】

1 非水電解液二次電池

2 電極群

\* 3 正極

4 負極

5 セパレータ

6 電池ケース

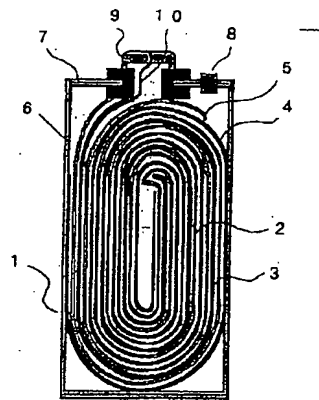
7 蓋

8 安全弁

9 正極端子

\* 10 正極リード

【図1】



BEST AVAILABLE COPY